

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 579 081 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93110703.1

(51) Int. Cl.⁵: **C08G 73/02, C08L 79/02,
C09D 179/02, //(C08L79/02,
79:02),(C09D179/02,179:02)**

(22) Anmeldetag: 05.07.93

(30) Priorität: 17.07.92 DE 4223599

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.01.94 Patentblatt 94/03(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI(71) Anmelder: **BAYER AG****D-51368 Leverkusen(DE)**(72) Erfinder: **Reiners, Jürgen, Dr.**
Carl-Rumpff-Strasse 57
D-51373 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Wigger, Herbert, Dipl.-Ing.**
Hohe Strasse 25
D-51371 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Puchner, Fritz, Dr.**
Brückenstrasse 46
D-50996 Köln(DE)
Erfinder: **Schwarz, Max, Dr.**
Am Wasserturm 18
D-51379 Leverkusen(DE)(54) **Bindemittelsystem.**

(57) Das neue Bindemittelsystem auf Basis

A) eines basischen, kationische Gruppen enthaltenden Polykondensats, das durch Umsetzung von Polyaminen (A1) und/oder Polyamidaminen (A2) mit Dichlorethan (A3) erhältlich ist,

B) eines Vernetzers, der aus Polyaminen und Epichlorhydrin, anschließende Umsetzung des Reaktionsprodukts mit einer oder mehreren Basen und anschließende Stabilisierung mit anorganischen Säuren und/oder Carbonsäuren, erhältlich ist und vorzugsweise jeweils weniger als 1,0 Gew.-% Dichlorpropanol und/oder Chlorpropandiol im Feststoff enthält,
und gegebenenfallsC) eines Homo- oder Copolymerisats einer Vinylverbindung.
eignet sich vorzüglich als Bindemittel für Pigmentdruckpasten.

EP 0 579 081 A1

und/oder Carbonsäuren, erhältlich ist und vorzugsweise jeweils weniger als 1,0 Gew.-% Dichlorpropanol und/oder Chlorpropandiol im Feststoff enthält, und gegebenenfalls

C) eines Homo- oder Copolymerisats einer Vinylverbindung.

Das Bindemittelsystem kann weitere übliche Zusätze wie z.B. Harnstoff oder Emulgatoren enthalten, vorzugsweise sind die Zusätze kationischer Natur wie z.B. kationische Verdickungsmittel.

Vorzugsweise handelt es sich um ein Bindemittelsystem auf Basis

A) eines basischen Polykondensats, mit einem Gehalt an kationischen Gruppen von 5 bis 10 000 Milliäquivalenten pro 100 g, vorzugsweise 50 bis 1000 Milliäquivalenten pro 100 g, das erhältlich ist durch Umsetzung

A1) eines wasserlöslichen, aliphatischen Polyamins mit primären, sekundären und/oder tertiären Amino-Gruppen und gegebenenfalls Hydroxy-Gruppen oder Gemischen hieraus und/oder

A2) eines Polyamidamins, bestehend aus Struktureinheiten, die sich von

α) C₂-C₈-Dicarbonsäuren und

β) wasserlöslichen, aliphatischen Polyaminen mit mindestens zwei primären und/oder sekundären Amino-Gruppen, gegebenenfalls tertiären Amino- und/oder Hydroxy-Gruppen oder deren Gemischen und gegebenenfalls

γ) ω -Amino- α -carbonsäuren mit 3 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen, vorzugsweise Caprolactam, ableiten,

mit

A3) Dichlorethan

in wäßriger Lösung mit einem Molverhältnis von A3) zu der Summe der mit A1) und A2) insgesamt eingesetzten Aminogruppen von 0,01:1 bis 0,7:1, vorzugsweise 0,05:1 bis 0,4:1,

B) eines Vernetzers, der erhältlich ist durch Umsetzung von

B1) einem wasserlöslichen, aliphatischen Polyamin mit primären, sekundären und/oder tertiären Amino- oder Hydroxy-Gruppen oder Gemischen hieraus

mit

B2) einem Epihalogenhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-hydroxy-propan

im Molverhältnis von 0,6 bis 1,8 Mol der Komponente B2) pro Mol Basenstickstoff der Komponente B1),

B3) Umsetzung der Produkte aus B1) und B2) mit einer Base im Molverhältnis von 0,05 bis 0,8 Mol Base pro Mol Halogenhydrin-Gruppe im Produkt aus B1) und B2)

und

B4) Umsetzung der nach B3) erhaltenen basischen Produkte mit einer anorganischen Säure und/oder einer Carbonsäure bis zu pH-Werten ≤ 4

und gegebenenfalls

C) eines Homo- oder Copolymerisats einer Vinylverbindung.

Geeignete basische Polykondensate A) sind vorzugsweise solche, die aus Polyamidaminen A2), vorzugsweise Kondensationsprodukten aus Adipinsäure oder Glutarsäure (A2 α) und Diethylentriamin oder Triethylentetramin (A2 β) und gegebenenfalls Caprolactam (A2 γ), durch Umsetzung mit 0,01 bis 0,7 mol Dichlorethan pro mol der insgesamt mit A1) und A2) eingesetzten Menge an basischem Stickstoff, erhältlich sind.

Bevorzugte Polyamidamine A2) sind Kondensate aus Adipinsäure und Diethylentriamin im Molverhältnis 1:0,90 bis 1:1,10. Sie haben ein als Gewichtsmittel (M_w) bestimmtes Molgewicht von 500 g/mol bis 10 000 g/mol und enthalten 200 bis 1000 Milliäquivalente Basenstickstoff pro 100 g Festharz. Vorzugsweise wird das Polyamidamin A2) als wäßrige 50%ige Lösung eingesetzt.

Außerdem sind solche Polykondensate A) geeignet, die aus Polyaminen A1), vorzugsweise aus Diethylentriamin, Tetramin, Hexamin oder höheren Homologen, oder Bis-(3-aminopropyl)methylamin mit 0,01 bis 0,7 mol Dichlorethan pro mol an basischem Stickstoff erhältlich sind. Besonders bevorzugte Polyamine A1) sind Bis-(3-aminopropyl)methylamin und Diethylentriamin.

Die Herstellung dieser Polykondensate A) ist an sich bekannt und z.B. in DE-A 2 756 489, DE-A 3 721 057, DE-A 2 756 431, EP-A 0 002 475 und DE 1 771 814 beschrieben.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Polyamidaminen A2) um Kondensationsprodukte die erhältlich sind durch Umsetzung von α), β) und gegebenenfalls γ) im Molverhältnis β : α von 0,8:1 bis 1,2:1 und γ : α von 0 bis 2,5:1.

Die basischen Polykondensate A) enthalten im allgemeinen 5 bis 10 000 Milliäquivalente pro 100 g Feststoff an kationischen Gruppen, die in Form protonierter und/oder quarternierter Aminogruppen vorliegen.

Die Polykondensate A) sind verzweigt und besitzen eine breite Molgewichtsverteilung, die von etwa 1000 bis 10⁷ g/mol reicht.

tel erforderlich, um eine vorzeitige Vernetzung zu verhindern.

Bereits während der Polykondensation wird dann bei Temperaturen von 20 bis 95 °C, vorzugsweise 30 bis 80 °C, mit Hilfe einer Base gemäß B3) ein pH-Wert von 7,0 bis 14, vorzugsweise 7,5 bis 12, eingestellt.

Dabei ist es bevorzugt, vor der Zugabe der Base auf einen Feststoffgehalt von 15 bis 30 % zu verdünnen.

Als Basen eignen sich insbesondere anorganische Basen wie NaOH, KOH, LiOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, NH₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃. Von den anorganischen Basen sind besonders bevorzugt NH₃, NaOH und/oder KOH.

Ebenfalls als Basen gut geeignet sind makroporöse Anionenaustauscher, die in ihrer aktiven Form Chloridionen absorbieren, beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte LEVATIT® MP 600 und DOWEX® SAR.

Die genannten Basen können einzeln oder in beliebigem Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Falls als Base makroporöse Anionenaustauscher eingesetzt werden, ist es bevorzugt die festen Partikel nach einer Kontaktzeit von vorzugsweise 15 Minuten bis 8 Stunden bei einer Temperatur von 20 - 95 °C von der Reaktionsmischung abzutrennen.

Unter Beibehalt basischer pH-Werte wird das Reaktionsgemisch anschließend 10 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt 15 Minuten bis 8 Stunden gerührt, bis das Gemisch eine Lösungsviskosität von 15 bis 400 mPa.s (25 °C) aufweist.

Man gibt dann zur Unterbrechung der Polykondensation so viel Säure bzw. Säure-Derivat gemäß B4) zu, daß der pH-Wert der Lösung ≤ 4 ist, vorzugsweise bei 2,0 bis 4 liegt.

Als Säuren bzw. Säure-Derivate sind besonders geeignet:

1. Mineralsäuren bzw. sauer reagierende Derivate dieser Säuren, wie Amidosulfonsäure, schweflige Säure, Salzsäure, Salpetersäure, und besonders Schwefel- und Phosphorsäure, besonders bevorzugt Salzsäure,
2. gegebenenfalls Hydroxy-Gruppen enthaltende, Mono- oder Polycarbonsäuren bzw. Derivate dieser Säuren, wie Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Ameisensäure und Citronensäure, besonders bevorzugt Ameisensäure und Essigsäure,

oder Gemische hieraus.

Durch partielles Entfernen von Lösungsmittel im Vakuum oder Zugabe von Lösungsmittel wird der Feststoffgehalt der fertigen Produkte anschließend auf den gewünschten Gehalt eingestellt.

Als Polyamine (I) seien genannt:

Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Heptaethylenoctamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, Ethyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, 2-Hydroxy-ethyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, Dihexamethylentriamin, oder Gemische hieraus, bevorzugte Polyamine I sind Diethylentriamin und Methyl-bis(3-aminopropyl)amin.

Als Diamine (II) seien erwähnt:

Ethylendiamin, N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, N,N'-Dimethyl-1,3-diaminopropan, N-Methyl-1,3-diamino-propan und 1,6-Diaminohexan, vorzugsweise Ethylendiamin.

Bevorzugtes 1,2-Alkylenimin B1) ist Ethylenimin. Bevorzugte Beispiele für B2) sind Epichlorhydrin, Epibromhydrin und 1,3-Dichlor-2-hydroxy-propan.

In diesem Zusammenhang ist der Begriff "wasserlöslich" so zu verstehen, daß die als "wasserlöslich" bezeichneten Polyamine eine Löslichkeit von mindestens 2 g pro 100 g Wasser bei 20 °C aufweisen, wobei homogene, einphasige Lösungen erhalten werden.

Durch geeignete Wahl des pH-Wertes, der Konzentration, der Temperatur und der Reaktionszeit ist es möglich, Vernetzer der verschiedensten Viskosität herzustellen, wobei die maximale Viskosität durch die Löslichkeit der Produkte begrenzt wird, da eine vorzeitige Vernetzung der Kondensationsprodukte vermieden werden muß. Die Kondensationsreaktionen lassen sich durch Säurezugabe jederzeit unterbrechen. Durch diesen Säurezusatz wird eine Stabilisierung der Kondensationsprodukte erreicht. Die Kondensationsprodukte reagieren im alkalischen pH-Bereich oder beim Auftrocknen oder bei Erwärmung auf Temperaturen von etwa 100 °C unter Selbstvernetzung, wobei wasserunlösliche Produkte entstehen.

Gegebenenfalls enthält das erfindungsgemäße Bindemittelsystem ein Homo- oder Copolymerisat einer Vinylverbindung C), vorzugsweise ein Vinylacetat-, Methacrylsäure-, Methacrylsäurealkylester (-methyl-, ethyl-, butylester), Acrylsäure, Acrylsäurealkylester (-methyl-, -ethyl-, butylester), Acrylnitril-, Dichlorethen-, Butadien-, Styrol-, Vinylpyrrolidon-, Vinylpyridin-, Vinylalkylether-, (Vinylmethylether-), Vinylalkohol-Homopolymerisat oder -Copolymerisat, oder deren Gemische. Solche (Co)Polymerisate sind z.B. aus DE-PS 908 133 und FR-PS 1 044 736 bekannt. Besonders bevorzugt wird ein Copolymerisat aus Acrylsäurebutylester,

derweise eine wesentliche Verbesserung der Echtheiten der erhaltenen Drucke bei der Bürstwäsche erzielt.

Ein besonders gutes Ergebnis wird erzielt wenn das erfindungsgemäße Bindemittelsystem Polykondensate A) aus

Adipinsäure	1,000 Mol
Diethylentriamin	1,025 Mol
Dichlorethan	0,090 Mol
(17 %ige Lösung hat eine Viskosität von 80 mPas bei 23 °C und pH 6-8)	

enthält.

Beispiel 1

Herstellung eines Vernetzers B)

5,06 kg N-Methyl-N,N-bis(3-aminopropyl)amin werden in 36,59 kg H₂O gelöst. Bei einer Anfangstemperatur von 20 bis 25 °C werden unter Stickstoffatmosphäre 10,63 kg Epichlorhydrin unter Rühren innerhalb von 45 bis 90 Minuten in die Vorlage gepumpt, so daß die Innentemperatur unter 35 °C bleibt. Durch Kühlung wird die Temperatur unterhalb von 35 °C gehalten. Bei 30 °C bis 35 °C wird noch 30 Minuten nachgerührt. Anschließend wird bei 55 °C 90 Minuten gerührt. Dann werden 34,85 kg H₂O zugegeben und mit 45 %iger NaOH ein pH-Wert von 10 eingestellt. Man rührt bei pH 10 und 40 °C solange, bis die gewünschte Viskosität erreicht ist. Dann wird mit 4,89 kg konzentrierter HCl und 1,66 kg Essigsäure auf pH 2,5 bis 3 eingestellt. Das Produkt wird gegebenenfalls kurz entgast oder mit H₂O verdünnt, je nach gefundenem Feststoffgehalt.

Feststoffgehalt:	20,0 %
pH:	2,7
Viskosität (25 °C):	50 mPa.s
organischer Chlorgehalt:	1,0 Gew.-%
1,3-Dichlor-2-propanol-Gehalt:	0,05 %
3-Chlor-1,2-propandiol-Gehalt:	0,02 %

Beispiel 2

Herstellung eines Vernetzers B)

509 g N-Methyl-N,N-bis(3-aminopropyl)amin werden unter Stickstoffatmosphäre in 3567 g H₂O gelöst. Bei 20 bis 25 °C werden 1020 g Epichlorhydrin zugetropft. Es wird bei 30 °C 30 Minuten nachgerührt und 90 Minuten auf 55 °C erwärmt. Dann werden 3397 g H₂O zugegeben und mit NaOH auf pH 10 eingestellt. Bei pH 10 und 40 °C wird ca. 100 Minuten gerührt, bis die gewünschte Viskosität erreicht ist. Dann werden 289 g konzentrierte H₂SO₄ zugegeben, so daß ein pH-Wert von 2,5 bis 3,0 resultiert.

Feststoffgehalt:	20,0 %
pH:	2,6
Viskosität (25 °C):	45 mPa.s
organischer Chlorgehalt:	0,95 Gew.-%
1,3-Dichlor-2-propanol-Gehalt:	<0,01 %
3-Chlor-1,2-propandiol-Gehalt:	<0,005 %

einer Schwerbenzinemulsion, bestehend aus 24,4 - 18,8 Gewichtsprozent Wasser, 0,6 - 1,2 Gewichtsprozent Emulgator (ethoxyliertem Laurylalkohol) und 75 - 80 Gewichtsprozent Schwerbenzin (charakterisiert durch einen Siedebereich von 140 - 200 °C, vorzugsweise 160 - 190 °C, Zündtemperatur > 30 °C), hinzugefügt und mit 20-30 Gewichtsteilen Essigsäure auf pH 4,3-5,0 gebracht. Außerdem werden 50 bis 100 Gewichtsteile einer 20 %igen Lösung eines aus Epichlorhydrin und Bis-(3-aminopropyl)-methylamin erhaltenen Polykondensats aus Beispiel 1 hinzugefügt. Ein Zusatz von 20 bis 40 Gewichtsteilen Harnstoff sorgt für gute Druckeigenschaften derartiger Druckpasten. Zum Schluß werden je nach Farbtiefe bis zu 40 Gewichtsteile eines Kupferphthalocyanin-Pigmenteiges (C.I. Pigment Blue 15) zugegeben.

10 Beispiel 6

Der Ansatz entspricht dem des Beispiel 5, es werden jedoch anstelle des Produkts aus Beispiel 1 50 bis 100 Gewichtsteile des Vernetzers aus Beispiel 2 eingesetzt.

15 Beispiel 7

Der Ansatz entspricht dem von Beispiel 5, es werden jedoch anstelle des Produkts aus Beispiel 1 50 bis 100 Gewichtsteile des Vernetzers aus Beispiel 3 eingesetzt.

20 Beispiel 8

Der Ansatz entspricht dem des Beispiels 5, es werden jedoch anstelle von Schwerbenzin 300-400 Gewichtsteile einer 4 %igen wäßrigen Hydroxyethylcellulose eingesetzt.

25 Beispiel 9

Der Ansatz entspricht dem des Beispiels 5, es werden jedoch anstelle von Schwerbenzin ca. 70 Gewichtsteile eines kationischen synthetischen Verdickers mit einem Gehalt von ca. 30 % an aktiver Substanz eingesetzt.

30 Beispiel 10

Der Ansatz entspricht dem des Beispiels 5, es werden jedoch anstelle des Phthalocyaninpigments bis zu 40 Gewichtsteile eines Azopigments (C.I. Pigment Yellow 83 oder C.I. Pigment Red 146) oder bis zu 60 Gewichtsteile Ruß oder bis zu 400 Gewichtsteile Titandioxid-Pigment eingesetzt.

Beispiel 11

Der Ansatz entspricht dem des Beispiels 5; es werden jedoch anstelle des Phthalocyaninpigments bis zu 200 Gewichtsteile Titandioxidpigment oder bis zu 80 Gewichtsteile eines Azopigments (C.I. Pigment Yellow 83 oder C.I. Pigment Orange 34) oder bis zu 80 Gewichtsteile eines Phthalocyaninpigments (C.I. Pigment Blue 15 oder C.I. Pigment Green 7) eingesetzt.

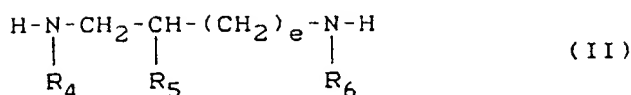
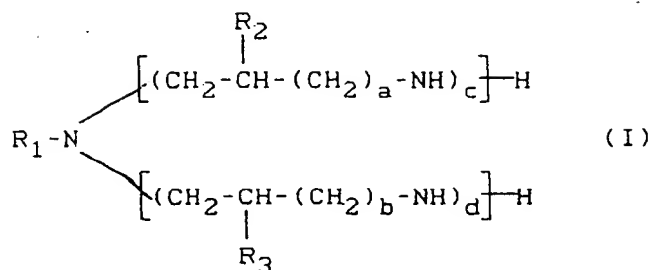
Beispiel 12

Die Druckpasten der Beispiele 5 bis 11 werden nach dem Rotationsfilmdruckverfahren mustergemäß auf gewebte oder gewirkte Textilien aus Baumwolle aufgebracht. Die Drucke werden 4 Minuten bei 140 °C getrocknet. Man erhält Drucke mit guten Gebrauchseigenschaften bei weichem Griff.

50 Beispiel 13

Die Druckpasten, gemäß den Beispielen 5 bis 11, werden nach dem Siebdruck- oder Rouleauxdruckverfahren mustermäßig auf Textilien gewebter oder gewirkter Art aus Baumwolle, Zellwolle oder Mischgespinnsten mit synthetischen Fasern aus Polyamid, Polyester oder Polyacrylnitril aufgebracht.

Nach entsprechender Fixierung durch 14-tägige Lagerung bei Raumtemperatur, durch Hitzebehandlung bei 90 bis 150 °C, durch neutrales Dämpfen oder mittels eines alkalischen Bades (3 bis 5 g NaOH 38° Be je Liter) bei 50 bis 80 °C erhält man Drucke mit guten Gebrauchseigenschaften bei weichem Griff.



- worin
 20 R_1 , R_4 und R_6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls durch Hydroxy oder Amino substituierten C_1 - C_5 -Alkylrest,
 R_2 , R_3 und R_5 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 a , b und e unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4,
 c und d unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 6
 25 stehen,
 und/oder
 einem durch Polymerisation von 1,2-Alkylenimininen hergestellten Poly(alkylenimin)
 mit
 30 B2) einem Epihalogenhydrin oder 1,3-Dihalogen-2-hydroxy-propan im Molverhältnis von 0,7 bis 1,5 Mol, bevorzugt 0,9 bis 1,2 Mol, der Komponente B2) pro Mol Basenstickstoff der Komponente B1),
 und
 B3) Umsetzung der Produkte aus B1) und B2) mit einer Base im Molverhältnis von 0,05 bis 0,8 Mol, bevorzugt 0,1 bis 0,6 Mol, Base pro Mol Halogenhydrin-Gruppe des Produktes aus B1) und B2)
 und
 35 B4) Umsetzung der nach B3) erhaltenen basischen Produkte mit einer halogenhaltigen anorganischen Säure und/oder einer Carbonsäure bis zu pH-Werten ≤ 4 , bevorzugt 2 bis 4 erhältlich sind, eingesetzt werden.
- 40 5. Bindemittelsystem gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als C) ein Vinylacetat-, Methacrylsäure-, Methacrylsäurealkylester (-methyl-, ethyl-, butylester), Acrylsäure, Acrylsäurealkylester (-methyl-, -ethyl-, butylester), Acrylnitril-, Dichlorethen-, Butadien-, Styrol-, Vinylpyrrolidon-, Vinylpyridin-, Vinylalkylether-, (Vinylmethylether-), Vinylalkohol-Homopolymerisat oder -Copolymerisat, oder deren Gemisch eingesetzt wird.
 - 45 6. Verfahren zur Herstellung der Bindemittelgemische gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils bezogen auf Feststoff 0,5 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsteile A), 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsteile B) und gegebenenfalls 0,5 bis 40, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gewichtsteile C) miteinander gemischt werden.
 - 50 7. Verfahren zum Pigmentdruck auf Faserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittelsystem gemäß Ansprüchen 1 bis 5 als Bindemittel eingesetzt wird.
 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Faserstoffen um Textilien handelt.
 - 55 9. Faserstoffe, die mit Pigmentdruckpasten, enthaltend ein Bindemittelsystem gemäß Ansprüchen 1 bis 5, bedruckt wurden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 11 0703

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 335 157 (BAYER AG) * Ansprüche 3,8 *	1,4	C08G73/02 C08L79/02 C09D179/02
A	--- CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Section Ch, Week 1886, 25. Juni 1986 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-115662 & JP-A-1 055 286 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) * Zusammenfassung *	1-10	//(C08L79/02, L79:02) (C09D179/02, 179:02) C08L79/02 C09D179/02
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C08G C08L C09D D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21 OKTOBER 1993	Prüfer GLANDDIER A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	